

2/9/1
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012141456
WPI Acc No: 1998-558368/199848
XRAM Acc No: C98-167248

Sun protection formulation forming fine stable emulsion with good water resistance and skin cosmetic compatibility - contains chitosan, oil, emulsifier and ultraviolet light filter

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK); COGNIS DEUT GMBH (COGN-N)

Inventor: ANSMANN A; KUEHNE S; WACHTER R

Number of Countries: 024 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19716070	A1	19981022	DE 1016070	A	19970417	199848 B
EP 879592	A2	19981125	EP 98106471	A	19980408	199851
DE 19716070	C2	20000824	DE 1016070	A	19970417	200041

Priority Applications (No Type Date): DE 1016070 A 19970417

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19716070	A1		7	A61K-007/42	
-------------	----	--	---	-------------	--

EP 879592	A2 G			A61K-007/42	
-----------	------	--	--	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

DE 19716070	C2			A61K-007/42	
-------------	----	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): DE 19716070 A

Sun protection formulation contains (a) oil, (b) emulsifier, (c) chitosan and (d) UV light filter.

Also claimed is the use of cationic biopolymers as water repellents for the production of sun protection agents.

ADVANTAGE - Phase separation tends to occur with oils and emulsions containing large amounts of UV filter. In addition, chemical reactions between many UV filters and other components reduce the storage stability. Consumers require transparent formulations with high skin cosmetic compatibility, even on very sensitive skin, and also high enough water resistance to eliminate the need for re-application after bathing. Chitosans stabilise emulsions, so that finely-divided formulations are obtained, which have excellent storage stability, even at temperatures above 50 deg. C. They are also extremely resistant to water. The formulations have high skin cosmetic compatibility.

Dwg.0/0

Title Terms: SUN; PROTECT; FORMULATION; FORMING; FINE; STABILISED; EMULSION ; WATER; RESISTANCE; SKIN; COSMETIC; COMPATIBLE; CONTAIN; CHITOSAN; OIL; EMULSION; ULTRAVIOLET; LIGHT; FILTER

Derwent Class: A96; D21; E19

International Patent Class (Main): A61K-007/42

International Patent Class (Additional): A61K-007/48

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E09; A12-V04C; D08-B09A; E05-E03; E05-G09C;

E05-G09D; E06-D05; E07-A02D; E07-A02H; E10-A07; E10-A22; E10-B02A;

E10-C03; E10-C04C; E10-E04; E10-F02A1; E10-F02A2; E10-G02G1; E10-H01D;

E31-P05; E34; E35

Chemical Fragment Codes (M3):

01 G011 G012 G013 G019 G100 H401 H481 H5 H541 H542 H581 H582 H583 H584
H589 H8 J011 J012 J271 J272 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M240 M262 M272 M281 M282 M312 M313 M321 M322 M323 M331
M332 M342 M383 M392 M393 M414 M416 M510 M520 M530 M531 M532 M540
M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ01-K
9848-ANZ01-M

02 H4 H401 H402 H481 H482 H581 H582 H583 H584 H589 H714 H721 H722 H8 J0
J011 J012 J2 J271 J272 M210 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
M226 M231 M232 M233 M262 M281 M282 M312 M313 M321 M322 M323 M332
M342 M343 M383 M391 M392 M393 M416 M620 M782 M903 M904 Q130 Q254
Q263 Q623 R022 9848-ANZ02-K 9848-ANZ02-M

03 F012 F013 F014 F113 H4 H402 H403 H421 H422 H481 H482 H483 H521 H522
H581 H582 H583 H584 H589 H714 H721 H722 H8 J0 J011 J012 J2 J221 J271
J272 K0 L8 L810 L821 L831 M210 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M282 M312 M321 M322 M323 M332
M342 M343 M373 M383 M391 M392 M393 M413 M510 M521 M530 M540 M782
M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ03-K 9848-ANZ03-M

04 F012 F013 F014 F015 F016 F019 F113 F123 F199 H4 H403 H404 H405 H422
H423 H424 H481 H482 H483 H5 H521 H522 H523 H581 H582 H583 H584 H589
H8 K0 L8 L810 L821 L822 L823 L824 L831 M126 M129 M141 M149 M220 M221
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M281 M311 M312 M321
M322 M323 M332 M342 M373 M383 M391 M392 M393 M413 M510 M521 M522
M523 M530 M540 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ04-K
9848-ANZ04-M

05 H401 H402 H403 H404 H481 H482 H483 H484 H714 H721 H722 H723 J0 J011
J012 J013 J014 J2 J271 J272 J273 L630 L660 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M381 M383 M391 M392 M393 M416
M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ05-K
9848-ANZ05-M

06 F012 F013 F014 F015 F016 F019 F113 F123 F199 H4 H401 H402 H403 H404
H405 H421 H422 H423 H424 H481 H482 H483 H484 H521 H581 H714 H721
H722 H723 H8 J0 J011 J012 J013 J014 J2 J221 J222 J271 J272 J273 L810
L821 L822 L823 L824 L831 M126 M141 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M280
M281 M282 M283 M311 M315 M316 M321 M322 M331 M332 M334 M342 M344
M373 M381 M383 M391 M392 M413 M416 M510 M520 M521 M522 M530 M540
M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ06-K
9848-ANZ06-M

07 B415 B701 B713 B720 B815 B831 H581 H582 H583 H584 H589 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M272 M281 M282 M283 M312 M320 M321 M322 M323 M332 M342
M383 M391 M392 M393 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M903 M904
Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ07-K 9848-ANZ07-M

08 F012 F013 F014 F015 F016 F019 F123 F199 H401 H402 H403 H404 H405
H422 H424 H481 H482 H483 H484 H521 H522 H523 H581 H583 H713 H714
H716 H721 H722 H723 J0 J011 J013 J014 J171 J172 J173 J2 J221 J222
J271 J272 J273 L660 L699 L810 L821 L831 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262
M272 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321
M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M344 M349 M373 M381 M383
M391 M392 M393 M413 M416 M510 M520 M521 M522 M523 M530 M540 M620
M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ08-K 9848-ANZ08-M

09 G010 G011 G013 G100 H100 H141 H401 H441 H541 H721 J0 J011 J131 J171
J231 J271 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M280 M281 M282 M312 M320 M321

M332 M342 M372 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903 M904 Q130
 Q254 Q263 R022 9848-ANZ09-K 9848-ANZ09-M
 10 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019 G100 J5 J581 M1
 M121 M131 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M280 M281 M282 M283 M320
 M414 M510 M520 M532 M540 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022
 9848-ANZ10-K 9848-ANZ10-M
 11 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019 G100 H541 J5 J582
 M1 M121 M135 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M283 M311
 M321 M342 M382 M391 M414 M510 M520 M532 M540 M782 M903 M904 Q130
 Q254 Q263 R022 9848-ANZ11-K 9848-ANZ11-M
 12 G013 G031 G036 G038 G060 G111 G623 H7 H720 J5 J561 M1 M123 M132 M210
 M211 M240 M283 M311 M321 M343 M414 M510 M520 M531 M541 M782 M903
 M904 Q130 Q254 Q263 R022 9848-ANZ12-K 9848-ANZ12-M
 13 H1 H181 J0 J011 J1 J171 K0 L7 L722 M210 M211 M273 M283 M311 M321
 M342 M349 M381 M391 M416 M620 M782 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263
 Q623 R022 R00829-K R00829-M
 14 H4 H402 H482 H5 H589 H8 M280 M312 M313 M314 M315 M316 M323 M331 M332
 M333 M342 M383 M393 M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022
 R90114-K R90114-M
 15 A313 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263
 R022 R10662-K R10662-M
 16 A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01544-K R01544-M
 17 A256 A940 C108 C316 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 M411 M782
 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01739-K R01739-M
 18 A758 A940 A960 A970 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254
 Q263 R022 R10427-K R10427-M
 19 A758 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R06210-K R06210-M
 20 A426 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263
 R022 R07107-K R07107-M
 21 A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R03239-K R03239-M
 22 A212 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807
 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01541-K R01541-M
 23 G013 G031 G034 G038 G060 G111 G623 H7 H720 M1 M123 M132 M210 M211
 M240 M283 M311 M321 M343 M414 M510 M520 M531 M541 M610 M782 M903
 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R11332-K R11332-M
 24 D012 D022 D711 G010 G100 K0 K4 K431 M1 M113 M280 M320 M412 M511 M520
 M531 M540 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R04948-K R04948-M
 25 B114 B701 B712 B720 B831 C101 C108 C800 C802 C804 C805 C807 M411
 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R06012-K R06012-M
 26 A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01966-K R01966-M
 27 A422 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263
 R022 R19161-K R19161-M
 28 A430 C710 C810 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R06421-K
 R06421-M
 29 A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01520-K R01520-M
 30 A540 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263
 R022 R20698-K R20698-M
 31 A540 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782
 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01521-K R01521-M

Polymer Indexing (PS):

<01>
 001 018; P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1376
 002 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
 K9847-R K9790

<02>
 001 018; R03882 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F08 F07 F24 F28
 F26 F34 H0293 P0599 G3623 M2313
 002 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
 K9847-R K9790

<03>
 001 018; H0000; M9999 M2153-R; M9999 M2777; P0055; H0226; P0975-R P0964
 F34 D01 D10
 002 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
 K9847-R K9790
 003 018; Si 4A; H0157
 004 018; H0226

<04>
 001 018; P1445-R F81 Si 4A; M9999 M2153-R; H0226; M9999 M2459
 002 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
 K9847-R K9790
 003 018; H0157
 004 018; H0226

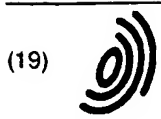
<05>
 001 018; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82 F34; M9999 M2153-R;
 M9999 M2186; M9999 M2460
 002 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
 K9847-R K9790
 003 018; P- 5A; H0157

<06>
 001 018; R00113 G1070 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F29 F26; H0000; P0055;
 P0975-R P0964 F34 D01 D10; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82
 F34; M9999 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2200; M9999 M2813
 002 018; D11 D10 D82 D83; H0237-R; P0055; P0975-R P0964 F34 D01 D10;
 M9999 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2200; M9999 M2813
 003 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
 K9847-R K9790

Derwent Registry Numbers: 0829-U; 1506-U; 1508-U; 1520-U; 1521-U; 1541-U;
 1544-U; 1739-U; 1966-U

Specific Compound Numbers: R00829-K; R00829-M; R90114-K; R90114-M; R10662-K
 ; R10662-M; R01544-K; R01544-M; R01739-K; R01739-M; R10427-K; R10427-M;
 R06210-K; R06210-M; R07107-K; R07107-M; R03239-K; R03239-M; R01541-K;
 R01541-M; R11332-K; R11332-M; R04948-K; R04948-M; R06012-K; R06012-M;
 R01966-K; R01966-M; R19161-K; R19161-M; R06421-K; R06421-M; R01520-K;
 R01520-M; R20698-K; R20698-M; R01521-K; R01521-M

Generic Compound Numbers: 9848-ANZ01-K; 9848-ANZ01-M; 9848-ANZ02-K;
 9848-ANZ02-M; 9848-ANZ03-K; 9848-ANZ03-M; 9848-ANZ04-K; 9848-ANZ04-M;
 9848-ANZ05-K; 9848-ANZ05-M; 9848-ANZ06-K; 9848-ANZ06-M; 9848-ANZ07-K;
 9848-ANZ07-M; 9848-ANZ08-K; 9848-ANZ08-M; 9848-ANZ09-K; 9848-ANZ09-M;
 9848-ANZ10-K; 9848-ANZ10-M; 9848-ANZ11-K; 9848-ANZ11-M; 9848-ANZ12-K;
 9848-ANZ12-M



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 879 592 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(51) Int. Cl.⁶: **A61K 7/42, A61K 7/48**

(21) Anmeldenummer: **98106471.0**

(22) Anmeldetag: **08.04.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **17.04.1997 DE 19716070**

(71) Anmelder:
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Wachter, Rolf, Diplom-Chemiker
40595 Düsseldorf (DE)**
• **Ansmann, Achim, Diplom-Chemiker
40699 Erkrath (DE)**
• **Kühne, Sabine
42781 Haan (DE)**

(54) **Sonnenschutzmittel**

(57) Es werden neue Sonnenschutzmittel vorgeschlagen, enthaltend Ölkörper, Emulgatoren, Chitosane und UV-Lichtschutzfilter. Die Mittel zeichnen sich durch hohe Wasserresistenz, Phasenstabilität sowie besondere hautkosmetische Verträglichkeit aus.

EP 0 879 592 A2

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

- 5 Die Erfindung betrifft Sonnenschutzmittel, enthaltend Ölkörper, Emulgatoren, Chitosane und UV-Lichtschutzfilter sowie die Verwendung der Chitosane zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

Stand der Technik

- 10 Die Pigmentierung normaler Haut führt unter dem Einfluß von Sonnenstrahlung zur Bildung von Melaninen. Dabei ruft die Bestrahlung mit langwelligem UV-A Licht die Dunkelung der in der Epidermis bereits vorhandenen Melaninkörper hervor, ohne daß schädigende Folgen zu erkennen sind, während die kurzwellige UV-B Strahlung die Bildung neuen Melanins bewirkt. Ehe das schützende Pigment jedoch gebildet werden kann, unterliegt die Haut der Einwirkung der ungefilterten Strahlung, die je nach Expositionsdauer zu Hautrötungen (Erythemen), Hautentzündungen (Sonnenbrand) oder gar Brandblasen führen kann. Die mit derartigen Hautläsionen verbundenen Belastungen des Organismus, beispielsweise im Zusammenhang mit der Ausschüttung von Histaminen, kann zusätzlich zu Kopfschmerzen, Müdigkeit, Fieber, Herz- und Kreislaufstörungen und dergleichen führen. Für den Verbraucher, der sich vor den schädlichen Aspekten der Sonneneinstrahlung schützen will, bietet der Markt eine Vielzahl von Produkten, bei denen es sich ganz überwiegend um Öle und milchige Emulsionen handelt, die neben einigen Pflegestoffen vor allem UV-Lichtschutzfilter enthalten. Übersichten hierzu finden sich beispielsweise von P.Finkel in *Parf.Kosm.* 76, 432 (1995) und S.Schauder in *Parf.Kosm.* 76, 490 (1995).

- Dennoch besteht im Markt weiterhin das Bedürfnis nach Produkten mit einem verbesserten Leistungsspektrum. Besonderes Interesse gilt dabei Zubereitungen, die die Einarbeitung von größeren Mengen UV-Lichtschutzfiltern erlauben, ohne daß im Laufe der Lagerung eine Phasentrennung bzw. eine Sedimentation stattfindet. Eine nach der Phaseninversionstemperaturmethode hergestellte Formulierung, wie beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0667144 (L'Oreal) beschrieben, neigt bei der Einarbeitung von größeren Mengen Titandioxid sehr rasch zur Ausscheidung des dispergierten Feststoffes. Ein weiteres Problem besteht daß viele UV-Lichtschutzfilter mit den weiteren Bestandteilen der Rezeptur in Wechselwirkung treten können, was zu einer chemischen Reaktion und ebenfalls zu einer Abnahme der Lagerbeständigkeit führt. Schließlich wünscht der Verbraucher transparente Formulierungen, die auch gegenüber sehr empfindlicher Haut eine hohe hautkosmetische Verträglichkeit aufweisen und gleichzeitig ausreichend wasserresistent sind, so daß keine Notwendigkeit besteht, die Haut nach jedem Badegang neu einzucremen. Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Sonnenschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch besondere Wasserresistenz, Phasenstabilität, Lagerbeständigkeit und Verträglichkeit gegenüber empfindlicher Haut auszeichnen.

35 **Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind Sonnenschutzmittel, enthaltend

- 40 (a) Ölkörper,
(b) Emulgatoren,
(c) Chitosane und
(d) UV-Lichtschutzfilter.

- 45 Überraschenderweise wurde gefunden, daß Chitosane nicht nur in der Lage sind, Emulsionen so zu stabilisieren, daß feinteilige Formulierungen erhalten werden, die über eine hervorragende Lagerstabilität gerade auch im Temperaturbereich oberhalb von 50°C verfügen, sondern auch außerordentlich wasserbeständig sind. Gleichzeitig werden Zubereitungen mit besonders hoher hautkosmetischer Verträglichkeit erhalten.

50 **Ölkörper**

- Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte

primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), Dialkylether, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

5 Emulgatoren

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- 10 (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- 15 (b4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (b5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- 20 (b7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (b9) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- 25 (b10) Wollwachsalkohole;
- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (b12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 1165574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- 30 (b13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

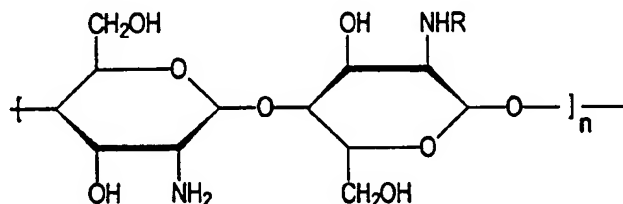
- 35 C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

- 45 Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkylaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte
- 55

ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

5 Chitosane

Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden - idealisierten - Monomerbaustein enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231-332). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B.Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O.Skaugrud in Drug Cosm. Ind. 148, 24 (1991) und E.Onsoy et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus Makromol. Chem. 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR-A 2701266 bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE-A1 4442987 und DE-A1 19537001 (Henkel) offenbart werden, und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800.000 bis 1.200.000 Dalton, eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen. Neben den Chitosanen als typischen kationischen Biopolymeren kommen im Sinne der Erfindung auch anionisch bzw. nichtionisch derivatisierte Chitosane, wie z.B. Carboxylierungs-, Succinylierungs- oder Alkoxylierungsprodukte in Frage, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-C2 3713099 (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung DE-A1 19604180 (Henkel) beschrieben werden.

UV-Lichtschutzfilter

Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in Parf. Kosm. 74, 485 (1993). Typische Beispiele sind 4-Aminobenzoesäure sowie ihre Ester und Derivate (z.B. 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat oder p-Dimethylaminobenzoesäureoctylester), Methoxyzimtsäure und ihre Derivate (z.B. 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Benzophenone (z.B. Oxycyclonon, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon), Dibenzoylmethane, Salicylatester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, Methylbenzylidenecampher und dergleichen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Lichtschutzfilter des weiteren auch feindisperse Metalloxide bzw. Salze enthalten. Typische Beispiele sind Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der

sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können die erfindungsgemäßen Mittel ferner auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien enthalten, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-

5 Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Der Anteil der Lichtschutzmittel an den erfindungsgemäßen Mitteln liegt - bezogen auf den nichtwäßrigen Anteil - üblicherweise bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Mittel als solche können 1 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80 und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% Wasser enthalten. Werden als Lichtschutzmittel organische Verbindungen eingesetzt, können zur Herstellung der Zubereitungen deren co-emulgierenden Eigenschaften mitgenutzt werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe Wasserresistenz und Phasenstabilität bei besonders

15 vorteilhafter hautkosmetischer Verträglichkeit aus. Eine weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der Chitosane als Wasserrepellentien zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln. Solche Zubereitungen haben beispielsweise die folgende Zusammensetzung:

- (a) 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Ölkörper,
- 20 (b) 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Emulgatoren,
- (c) 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% Chitosane und
- (d) 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser zu 100 Gew.-% ergänzen.

25 Als weitere Inhaltsstoffe können sie in untergeordneten Mengen weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Aniontenside und/oder Niotenside enthalten. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfotettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acylactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylethersulfate und/oder Alkyl(ether)phosphate eingesetzt. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglucoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten

40 enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder

45 acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tyosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalone® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeeogter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside

55 sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. ein quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere wie

z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemvion), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der FR-A 2252840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzartig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Perlglanzwachse können insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partialglyceride oder Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxygruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethylpropan, Trimethylbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Die Sonnenschutzemulsionen R1 bis R8 wurden in einem Heißverfahren hergestellt. Dazu wurden die Ölkörper zusammen mit den öllöslichen bzw. öldispersierbaren UV-Lichtschutzfiltern und den Emulgatoren bei 70 bis 80°C in Wasser gleicher Temperatur emulgiert; wasserlösliche bzw. wasserdispersierbare UV-Filter wurden zusammen mit der

wäßrigen Phase eingebracht. Die Beurteilung der Stabilität erfolgte nach einer Lagerung von 10 Tagen bei 50 °C. Hierbei bedeuten (+) = keine Phasentrennung/Sedimentation und (-) Phasentrennung/Trübung. Die Wasserresistenz wurde in einem Paneltest untersucht. Hierbei bedeutet (+) bei einmaligem Eincremen und UV-Exposition keine Hautrötung trotz dreimaligem Waschen der Haut und (-) Hautrötung unter den gleichen Bedingungen. Die Rezepturen 1 bis 7 sind erfindungsgemäß, die Rezeptur V1 dient zum Vergleich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

O/W-Sonnenschutzemulsionen (Mengenangaben als Gew.-%).								
Komponente (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	V1
Coco Glycerides	10,0	-	12,0	10,0	-	17,0	-	10,0
Octyl Dodecanol	-	16,0	-	-	18,0	-	-	-
Almond oil	-	-	-	-	-	-	16,0	-
Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol (50 : 50)	4,0	4,2	4,2	2,0	4,5	3,0	-	4,0
Ceteareth-20	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-	-	-	2,0	-	-	-	-
Polyglyceryl-2 Dihydroxystearate (and) Lauryl Glucoside (and) Glycerin	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Chitosan	0,1	0,2	0,5	1,0	-	-	-	-
Succinyliertes Chitosan	-	-	-	-	0,8	0,8	0,8	-
Benzophenone-3	2,0	2,0	-	2,0	-	2,0	2,0	2,0
Octyl Methoxycinnamate	7,5	7,5	7,5	7,5	-	3,0	7,5	7,5
Titandioxid	-	-	5,0	-	5,0	4,5	-	-
Zinkoxid	-	-	-	-	5,0	3,5	-	-
Octyl Triazone	-	6,0	-	-	-	-	-	-
Glycerin	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Wasser	ad 100							
Stabilität	+	+	+	+	+	+	+	-
Wasserresistenz	+	+	+	+	+	+	+	-

40 Patentansprüche

1. Sonnenschutzmittel, enthaltend

- (a) Ölkörper,
- (b) Emulgatoren,
- (c) Chitosane und
- (d) UV-Lichtschutzfilter.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Estern von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen, Dialkylethern, Siliconölen und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von

- 5 (b1) Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
 (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
 10 (b3) Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten;
 (b4) Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga;
 (b5) Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 15 (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinestern;
 (b7) Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 (b8) Partialestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen, Alkylglucosiden sowie Polyglucosiden;
 (b9) Trialkylphosphaten sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphaten;
 20 (b10) Wollwachsalkoholen;
 (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechende Derivaten;
 (b12) Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen;
 (b13) Polyalkylenglycolen;
 25 (b14) Betainen;
 (b15) Esterquats.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie UV-Lichtschutzfilter enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von 4-Aminobenzoesäure sowie ihren Estern und Derivaten, Methoxyzimtsäure und ihren Derivaten, Benzophenonen, Dibenzoylmethanen, Salicylatestern, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on und Methylbenzylidencampher.
- 30

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzfilter feindisperse Metalloxide bzw. Salze enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Titantoxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat.
- 35

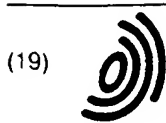
6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzmittel Antioxidantien enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Superoxid-Dismutase, Tocopherolen (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).
- 40

7. Verwendung von kationischen Biopolymeren als Wasserrepellentien zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.
- 45

45

50

55



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 879 592 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
09.10.2002 Patentblatt 2002/41

(51) Int Cl.7: **A61K 7/48, A61K 7/42**

(43) Veröffentlichungstag A2:
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(21) Anmeldenummer: **98106471.0**

(22) Anmeldetag: **08.04.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **17.04.1997 DE 19716070**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Wachter, Rolf, Diplom-Chemiker
40595 Düsseldorf (DE)**
• **Ansmann, Achim, Diplom-Chemiker
40699 Erkrath (DE)**
• **Kühne, Sabine
42781 Haan (DE)**

(54) **Sonnenschutzmittel**

(57) Es werden neue Sonnenschutzmittel vorgeschlagen, enthaltend Ölkörper, Emulgatoren, Chitosane und UV-Lichtschutzfilter. Die Mittel zeichnen sich durch hohe Wasserresistenz, Phasenstabilität sowie besondere hautkosmetische Verträglichkeit aus.

EP 0 879 592 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 6471

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	DE 295 20 747 U (HENKEL KGAA) 14. März 1996 (1996-03-14) * das ganze Dokument *	1-6	A61K7/48 A61K7/42
Y	DE 196 32 044 A (HENKEL KGAA) 20. Februar 1997 (1997-02-20) * Seite 2 * * Seite 4, Zeile 56-68 * * Seite 5 * * Seite 6, Zeile 46,47 * * Ansprüche 1-3,7,8,10,11 *	1-6	
A	"Chitosan derivatives" MANUFACTURING CHEMIST, Bd. 62, Nr. 5, 1991, Seiten 29-30, XP002078079 Woolwich (London) GB * Seite 29, letzter Absatz - Seite 30, Absatz 5 *	1-6	
X	US 5 013 763 A (TRUAX MAXINE L ET AL) 7. Mai 1991 (1991-05-07) * Spalte 2, Zeile 1-19,39-68 * * Spalte 3, Zeile 1-48 *	7	RECHERCHIERTE BACHGEBIETE (Int.Cl.6) A61K
X	HOERNER V ET AL: "EFFICIENCY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT CHITOSAN IN SKIN CARE APPLICATIONS" ADVANCES IN CHITIN SCIENCES, XX, XX, Bd. 2, 1997, Seiten 671-677, XP001024368 * Seite 673, letzter Absatz * * Seite 676, Absatz 3 *	7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. August 2002	Prüfer Sierra Gonzalez, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung eingeführtes Dokument L : aus anderen Gründen eingeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1603 (02.02.94)



Europäisches
Patentamt

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 6471

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- ☒ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:



Europäisches
Patentamt

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 6471

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-6

Sonnenschutzmittel, enthaltend

- a/ Ölkörper,
- b/ Emulgatoren,
- c/ Chitosane und
- d/ UV-Lichtschutzfilter

2. Anspruch : 7

Verwendung von kationischen Biopolymeren als
Wasserrepellentien zur Herstellung von Sonnenschutzmittel.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 6471

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 15-08-2002.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-08-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 29520747 U	14-03-1996	DE 19542141 A1	15-05-1997
		DE 29520747 U1	14-03-1996
		DE 59607818 D1	08-11-2001
		EP 0776656 A1	04-06-1997
		ES 2164821 T3	01-03-2002
DE 19632044 A	20-02-1997	DE 19632044 A1	20-02-1997
US 5013763 A	07-05-1991	CA 1330948 A1	26-07-1994

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82